

2/19/2

003921687

WPI Acc No: 1984-067231/ 198411

XRAM Acc No: C84-029081

XRPX Acc No: N84-050494

Prepn. of biodegradable polyurethane - by reacting  
hydroxy-contg. oligoester with hexamethylene diisocyanate and diol, in  
two stages

Patent Assignee: PHYSIOLOGY INST (PHYS-R)

Inventor: KARTELISHV T M; KATSARAPA R D; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 1016314	A	19830507	SU 2854648	A	19791217	198411 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2854648 A 19791217

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 1016314	A	5		

Abstract (Basic): SU 1016314 A

Use of a cpd. of formula (I) where  $k=0-20$ ,  $l=0-20$  with  $k=0$ ,  $l$  not 0 or  $l=0$  and  $k$  not 0 0, R is H and R' is CH<sub>3</sub>, or R= R' is H or R= R' is CH<sub>3</sub>, R'' is -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- or -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> as the OH-contg. oligoester in the prepn. of polyurethanes, and carrying out the sthesis in two stages,

for 0.5-1 hour at 90-120 deg. and 4-5 hours at 160-190 deg., imparts biodegradability to the material. The process is carried out by reacting molten (I) with hexamethylene diisocyanate, in the presence of a diol such as 1,3-propanediol or ethylene glycol serving as chain lengthener. The product finds use in medicine as a self-disintegrating surgical material.

The product is soluble in organic solvents and can be cast into films with tensile strength of 300-400 kg/cm<sup>2</sup> and limiting elongation of 100-200%. Bul.17/7.5.83.

(5pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: PREPARATION; BIODEGRADABLE; POLYURETHANE; REACT; HYDROXY; CONTAIN; OLIGOESTER; HEXA; METHYLENE; DI; ISOCYANATE; DIOL; TWO; STAGE

Derwent Class: A25; A96; E17; P34

International Patent Class (Additional): A61L-015/00; C08G-018/32

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-G02; A05-G04; A09-A; A12-V; E10-E04G

Plasdoc Codes (KS): 0004 0226 1296 1300 1319 1325 1760 1840 2148 2152 2155 2441 2513 2575 2606 2635 2764

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 038 150 157 169 170 171 195 200 207 209 239 344 346 357 40-431 435 532 537 541 544 551 567 573 645 687

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* H4 H402 H482 H581 H582 H583 H584 H589 H8 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J271 J272 J273 M280 M311 M312 M313 M314 M321 M322 M323 M331 M332 M340 M342 M349 M381 M391 M392 M393 M416 M620 M781 M903 Q110

Derwent Registry Numbers: 0822-U; 1300-U; 1455-U

This Page Blank (uspto)



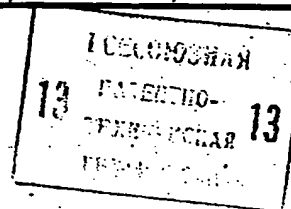
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** 1016314 **A**

3(50) С 08 G 18/32// А 61 L 15/00

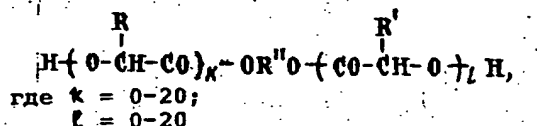
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



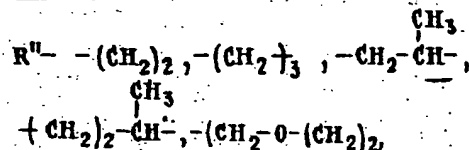
- (21) 2854648/23-05  
(22) 17.12.79  
(46) 07.05.83. Бюл. № 17  
(72) М.М. Заалишвили, Р.Д. Кацарава и Т.М. Картвелишвили  
(71) Институт физиологии им. И.С.Бериташвили  
(53) 678.664 (088.8)  
(56) 1. Губанов Э.Ф., Тейтельбаум Б.Я., Апухтина Н.П. и Синайский А.Г. Зависимость некоторых свойств полиэфируретановых блоксополимеров от молекулярного веса блоков. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны). К., "Наукова Думка", 1968, с. 168.  
2. Липатова Т.Э., Лоос С.С. и Момбужай М.М. Взаимодействие полиэфируретанов с физиологически активными средами. Высокомолекулярные соединения А 12. 1970, с. 20-51 (прототип).  
(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ путем взаимодействия в расплаве сложного гидроксилсодержащего олигоэфира с гексаметилендиизо-

цианатом в присутствии диола, отличающийся тем, что, с целью придания конечному продукту биodeградируемых свойств, в качестве сложного гидроксилсодержащего олигоэфира используют соединение общей формулы



(причем  $k = 0$ ,  $l \neq 0$ ,  $l = 0$ ,  $k \neq 0$ );  
 $\text{R}-\text{H}$ ;

$\text{R}'-\text{CH}_3$  или  $\text{R}=\text{R}'-\text{H}$ , или  $\text{R}=\text{R}'-\text{CH}_3$ ;



и процесс проводят ступенчато: при 90-120°C в течение 0,5-1 ч, при 160-190°C в течение 4-5 ч.

Best Available Copy

(19) **SU** 1016314 **A**

Изобретение относится к синтезу полиэфируретанов, которые могут быть использованы в медицине, например, в качестве саморассасывающихся хирургических материалов.

Известен способ получения полиэфируретанов путем взаимодействия гидроксилсодержащих олигомеров сложноэфирного типа с диизоцианатом в присутствии диола [1].

Недостатком известного способа получения полиэфируретанов является их непригодность для использования в медицине в качестве биodeградируемых материалов.

Наиболее близкий по технической сущности к предлагаемому является способ получения полиэфируретанов путем взаимодействия в расплаве сложного гидроксилсодержащего олигоэфира с гексаметилендиизоцианатом в присутствии диола.

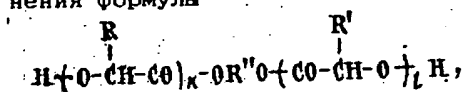
В качестве сложного гидроксилсодержащего олигоэфира используют продукт конденсации дикарбоновой кислоты и диола, например адипиновой кислоты и этиленгликоля в расплаве [2].

Недостатком, полученных известным способом, полиэфируретанов является отсутствие в их макромолекулах связей, способных подвергаться ферментативной биodeградации.

Целью изобретения является придание биodeградируемых свойств конечному продукту.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу при получении полиэфируретанов путем взаимодействия в расплаве сложного гидроксилсодер-

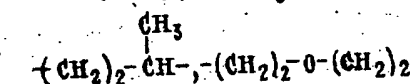
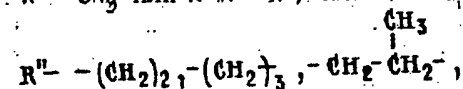
жащего олигоэфира используют соединения формулы



где  $k = 0-20$ ;  $l = 0-20$

(причем  $k = 0$ ,  $l \neq 0$ ;  
 $l = 0$ ,  $k \neq 0$ )

$\text{R} = -\text{H}$   
10  $\text{R}'' = -\text{CH}_3$  или  $\text{R} = \text{R}' = -\text{H}$ , или  $\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_3$ ;



и процесс проводят ступенчато: при 90-120°C в течение 0,5-1 ч, при 160-190°C в течение 4-5 ч.

20 Блоксополимерную структуру полученных полимеров подтверждают изучением их растворимости в органических растворителях и сравнением с растворимостью соответствующих гомополимеров, а также изучением их ИК- и ЯМР-спектров. Синтезированные полиэфируретаны обладают пленко- и волоконообразующими свойствами. Они растворяются во многих органических растворителях, образуя высококонцентрированные растворы, из этих растворов методом полива на стеклянные подложки были получены эластичные пленки, имеющие прочность на разрыв 300-400 кг/см<sup>2</sup> и разрывное удлинение 100-200%.

30 Строение и характеристики использованных полиэфирных смол приводятся в табл.1.

40

Т а б л и ц а 1

Шифр олигомера	Олигоэфир на основе			Гидроксил %	Средний молекулярный вес
	Гликолид (R=H), моль	Лактид (R'=-CH <sub>3</sub> ), моль	Диол (R'' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ), моль		
СЭ-1-0	0,10	0,00	Этиленгликоль 0,01	2,34	1450
СЭ-06-04	0,06	0,04	Этиленгликоль 0,01	2,43	1400
СЭ-05-05	0,05	0,05	Этиленгликоль 0,01	1,60	2125
СЭ-04-06	0,04	0,06	Этиленгликоль 0,01	2,12	1600
СЭ-0-1	0,00	0,10	Этиленгликоль 0,01	1,80	1890
СП-1-0	0,10	0,00	1,3-Пропандиол	3,72	910

60

П р и м е р 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом и выводом для аргона помещают 0,005 моль олигомера СЭ-1-0 (табл.1) и колбу нагревают до 120-125°C. К образовав-

65 шемся расплаву добавляют половину (0,05 моль) гексаметилендиизоцианата (суммарное количество гексаметилендиизоцианата 0,1 моль). Расплавы перемешивают в течение 30 мин, после че-

го температуру снижают до 90-100°C и вводят 0,095 моль удлинителя (диола): 1,3-пропандиола. Смесь вновь нагревают до 120°C и перемешивают еще 30 мин и затем осторожно, по порциям вводят оставшееся количество (0,05 моль диизоцианата). Реакционная масса быстро загустевает и не перемешивается. Температуру медленно повышают до 190°C так, чтобы реакционная смесь легко перемешивалась и выдерживают при данной температуре в течение 4 ч. Расплав выливают на чашку Петри и охлаждают. Приведенная вязкость  $\eta = 0,64$  дл/г в м-крезоле,  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 2.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом и выводом для аргона помещают 0,085 моль олигомера СЭ-06-04, колбу нагревают до 90°C и к образовавшемуся расплаву добавляют половину 0,05 моль гексаметилендиизоцианата. Реакционную смесь нагревают до 120°C в течение 30 мин затем охлаждают до 90°C и вводят 0,095 моль пропандиола, вновь нагревают до 120°C в течение 30 мин, охлаждают до 90°C и осторожно вводят оставшееся количество диизоцианата. Смесь медленно нагревают до 160°C, причем температуру повышают так, чтобы в колбе был хорошо перемешиваемый расплав. Реакционную смесь выдерживают при 160°C в течение 5 ч, после чего выливают на чашку Петри и охлаждают.  $\eta_{\text{пр}} = 0,58$  дл/г в смеси тетрахлорэтан: фенол (3:1),  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 3.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с мето-

дикой, приведенной в примере 2, с той лишь разницей, что вместо олигомера СЭ-06-04 (табл.1) используют олигомер СЭ-05-05 (табл.1), а в качестве удлинителя цепи вместо 1,3-пропандиола используют этиленгликоль  $\eta = 0,52$  дл/г в смеси тетрахлорэтан: фенол (3:1),  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 4.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой приведенной в примере 2, с той разницей, что вместо олигомера СЭ-06-04 берут олигомер СЭ-05-05,  $\eta_{\text{пр}} = 0,50$  дл/г в смеси тетрахлорэтана с фенолом 3:1,  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 5.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 2 с той разницей, что вместо олигомера СЭ-06-04 берут олигомер СЭ-04-05,  $\eta_{\text{пр}} = 0,47$  дл/г в смеси тетрахлорэтана с фенолом 3:1,  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 6.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 2, с той разницей, что вместо олигомера СЭ-06-04 берут олигомер СЭ-0-1,  $\eta_{\text{пр}} = 0,48$  дл/г в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1),  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

**Пример 7.** Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо олигомера СЭ-1-0 берут олигомер СП-1-0 (табл.1)  $\eta_{\text{пр}} = 0,60$  дл/г в м-крезоле,  $t^0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 0,5$  г/дл.

Условия синтеза и основные характеристики полученных полиэфируретанов приведены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

Олигоэфирная смола на ос- нове α-окси- кислот, моль	Диизоцианат, моль	Гликоль, моль	Тем- пера- тура, реак- ции, °C	Время, ч.	η <sub>дв</sub> в смеси тетра- хлор- этан: фенол (3:1), дл/г	Теплостой- кость, т.пл.	Растворимость в 100 г полимера в 100 г рас- творителя	Свойства пленок	
								δ, кг/см <sup>2</sup>	ε, %
СЭ-1-0 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ПД (0,095)	190	4,0	0,64*	160-170	А,Б,В,Г	390	110
СЭ-06-04 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ПД (0,095)	160	5,0	0,58	120-130	А,Б,В,Г	350	150
СЭ-05-05 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ЭГ (0,095)	160	4,0	0,52	130-140	А,Б,В,Г	340	170
СЭ-05-05 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ПД (0,095)	160	5,0	0,50	130-135	А,Б,В,Г	290	200
СЭ-04-06 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ПД (0,095)	160	5,0	0,47	120-125	А,Б,В,Г	290	190
СЭ-01-1 (0,005)	ГМДИ (0,1)	ПД (0,095)	160	5,0	0,48	100-120	А,Б,В,Г	280	200
СП-1-0 (0,005)	НМДИ (0,1)	ПД (0,095)	190	4,0	0,60	165-170	А,Б,В,Г		

1016314

6

Best Available Copy

Таким образом, применение предлагаемого способа получения полиэфируретанов, содержащих в цепях макромолекул олигоэфирные блоки на основе  $\alpha$ -оксикислот обеспечивает следующие преимущества: использование в качестве исходных смол олигоэфиров на основе  $\alpha$ -оксикислот позволяет получать полиэфируретаны, содержащие в цепях макромолекул  $\alpha$ -эфирные связи способны подвергаться ферментативной биodeградации; 10

полученные полиэфируретаны полезны для использования в медицине в качестве саморассасывающихся материалов, поскольку содержат в цепях макромолекул биodeградируемые  $\alpha$ -эфирные связи;

растворимость полученных полиэфируретанов в органических растворителях, что облегчает их переработку в изделия-пленки, пористые материалы и т.д.

Редактор Г. Волкова      Составитель С. Пурина      Техред Н. Коштура      Корректор В. Бутяга

Заказ 3315/24      Тираж 494      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

Best Available Copy

This Page Blank (uspto)